

537,150

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/052826 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C07C 67/08

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003599

(22) Date de dépôt international :  
5 décembre 2003 (05.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15347 5 décembre 2002 (05.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAR-  
TINO-GAUCHI, Georges [FR/FR]; 41, rue Henon,  
F-69004 Lyon (FR). TEISSIER, Rémy [FR/FR]; 5,  
impasse des Bruyères, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : OHRESSER, François; ATOFINA, DRDC  
/ DPI, 4-8, cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris  
La Défense Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour toutes les désignations
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

Publiée :

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR PREPARING ETHYL LACTATE

(54) Titre : PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

(57) Abstract: The invention concerns a continuous method for preparing ethyl lactate by esterifying lactic acid with ethanol, in the presence of a catalyst which consists in reacting said lactic acid with ethanol in an initial ethanol/lactic acid mol ratio not less than 2.5, in the presence of a catalyst, at a reflux of the reaction medium of about 100 °C under absolute pressure ranging between 1.5 to 3 bars. Said method is characterized in that it consists in continuously extracting from the esterification reaction medium a near-azeotropic water/ethanol gas mixture; then in dehydrating said gas mixture directly using molecular sieves, then recuperating from said dehydration an ethanol gas stream capable of being recycled to the esterification reaction medium and a flow consisting of water and ethanol which is subjected to distillation wherefrom is obtained water and an azeotropic water/ethanol mixture which is injected into the distillation column head of the gas mixture extracted from the esterification reaction medium; then in continuously extracting crude ethyl lactate which is subjected to purification wherefrom are obtained high purity ethyl lactate and heavy products.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle par estérification d'acide lactique au moyen de l'éthanol, en présence d'un catalyseur qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire initial éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5, en présence d'un catalyseur, au reflux du milieu réactionnel qui se situe vers 100°C sous une pression absolue allant de 1,5 à 3 bars, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on extrait en continu, du milieu réactionnel d'estérification un mélange gazeux eau-éthanol proche de l'azéotrope ; puis que l'on déshydrate ce mélange gazeux directement au moyen de tamis moléculaires, puis que l'on récupère de ladite déshydratation un flux gazeux d'éthanol pouvant être recyclé au milieu réactionnel d'estérification et un flux constitué d'eau et d'éthanol qui est soumis à une distillation duquel on obtient de l'eau et un azéotrope eau-éthanol qui est injecté en tête de la colonne de distillation du mélange gazeux extrait du milieu réactionnel d'estérification ; puis que l'on extrait en continu du lactate d'éthyle brut qui est soumis à une purification de laquelle on obtient un lactate d'éthyle de haute pureté et des produits lourds.

WO 2004/052826 A2

# PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE LACTATE D'ETHYLE

-----

La présente invention concerne un procédé de préparation de lactate d'éthyle ayant une pureté supérieure à 97 % à partir d'acide lactique ou d'une composition d'acide lactique.

Le lactate d'éthyle peut être utilisé seul ou en combinaison avec d'autres solvants, comme agents de nettoyage et de dégraissage en machine et en milieu non aqueux de surfaces solides telles que les pièces métalliques, les céramiques, le verre, les matières plastiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses d'usinage et/ou de leur protection temporaire.

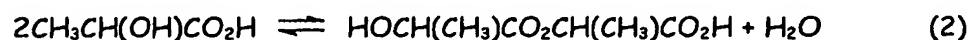
Il peut être également utilisé pour le défluxage des circuits imprimés, opération qui consiste à éliminer le flux de soudure.

Les méthodes les plus utilisées industriellement pour obtenir le lactate d'éthyle consistent en une réaction d'estérification catalysée le plus souvent par des acides, selon la réaction :

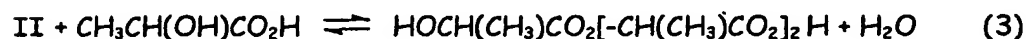


Cependant, la mise en œuvre de cette réaction se trouve compliquée du fait de la présence d'un groupe hydroxyle sur la molécule d'acide lactique.

L'estérification peut donc se faire entre deux molécules d'acide lactique, puis se poursuivre pour donner des oligomères d'acide lactique selon les schémas suivants :

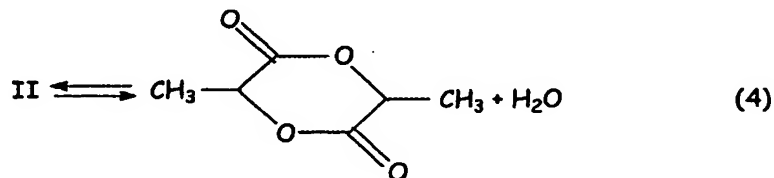


II

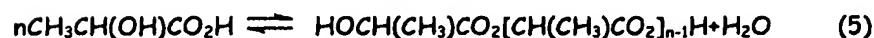


III

ou



IV



V

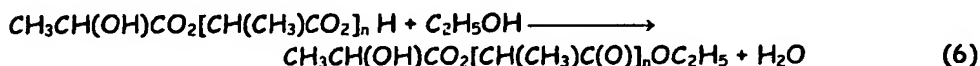
Selon les conditions opératoires généralement utilisées, le lactide (IV) ne se forme pas. Par contre, les oligomères (II), (III) et/ou (V) ont été détectés pour la bonne raison qu'industriellement, on utilise des solutions commerciales d'acide lactique.

5 Par composition d'acide lactique, on entend présentement toute solution aqueuse d'acide lactique, quels que soient son procédé d'obtention et ses caractéristiques, ladite solution ayant une pureté en acide lactique très variable.

Il peut s'agir en particulier de solutions du commerce à 50, 80, 87 ou 90 % de composés organiques, étant entendu que de telles solutions sont en fait des  
10 mélanges d'eau, de monomères, de dimères et d'oligomères supérieurs d'acide lactique.

Donc, pour fabriquer de façon productive le lactate d'éthyle (I), il faut, non seulement, estérifier l'acide lactique monomère mais également dépolycondenser les oligomères d'acide lactique.

15 Sinon, on obtient, par estérification des oligomères de l'acide lactique, des oligomères du lactate d'éthyle selon la réaction :



20

Aussi, pour minimiser, voire supprimer, la formation des oligomères du lactate d'éthyle, provenant de la réaction (6), il est nécessaire d'utiliser un excès important d'éthanol, et, généralement on utilise un rapport molaire éthanol / acide lactique au moins égal à 2,5.

25 Par ailleurs, il y a lieu de noter que lors de la purification du lactate d'éthyle brut obtenu par estérification de l'acide lactique avec l'éthanol, une réaction de transestérification entre deux molécules de lactate d'éthyle peut se produire selon la réaction :



Cette réaction de transestérification (7) est généralement conduite en présence de catalyseurs basiques, d'orthotitanates d'alkyle ou de complexes à base de zirconium.

35 Mais elle peut se produire également par chauffage lors de la purification du lactate d'éthyle et, afin de l'éviter, on opère généralement la purification sous pression réduite.

Ainsi, l'estérification de l'acide lactique en lactate d'éthyle est rendue plus compliquée par :

- la présence d'oligomères de l'acide lactique dans les compositions d'acide lactique de départ qu'il s'agit de dépolycondenser pour obtenir l'acide lactique,
- la compétition entre l'estérification attendue (acide lactique, éthanol) et deux estérifications qui conduisent à la formation de lactate d'éthyle oligomère (une estérification entre l'acide lactique et le lactate d'éthyle, une autre entre l'éthanol et un oligomère de l'acide lactique).

En outre, la demanderesse a constaté qu'il pouvait se former un azéotrope binaire eau - lactate d'éthyle compliquant ainsi l'élimination de l'eau du lactate d'éthyle.

Il est donc nécessaire de produire lors de l'estérification de l'acide lactique par l'éthanol, un lactate d'éthyle ayant une teneur en eau aussi faible que possible pour le soumettre à une purification consistant en une distillation sous pression réduite.

Aussi, pour éliminer l'eau formée selon la réaction principale (1) et éventuellement selon les réactions (2) et (3), du milieu réactionnel d'estérification comprenant un mélange d'acide lactique, d'éthanol, de lactate d'éthyle, d'eau et d'oligomères, la méthode la plus simple est d'utiliser l'azéotrope eau-éthanol.

Mais, cela conduit à un mélange éthanol - eau non recyclable directement dans le milieu réactionnel et, par conséquent conduit à un procédé d'estérification peu économique industriellement.

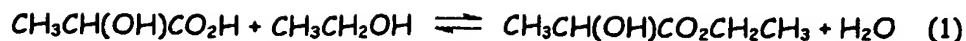
Pour ce faire, il est donc nécessaire d'effectuer la séparation de l'eau de l'éthanol par une technique différente de la distillation.

Dans le brevet américain 5, 723,639, l'eau est sélectivement éliminée du milieu réactionnel en le véhiculant à travers une membrane de pervaporation.

Cependant, cette façon d'opérer est une opération coûteuse qui utilise une technologie peu mise en œuvre dans l'industrie chimique de base.

La demanderesse a trouvé que, dans un procédé de préparation de lactate d'éthyle par estérification d'acide lactique - ou d'une composition d'acide lactique (telle que définie précédemment), il était possible d'éliminer aisément et économiquement l'eau du milieu réactionnel d'estérification.

La présente invention concerne donc un procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification d'acide lactique [- ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :



I

qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire initial éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5 et, de préférence, allant de 3 à 4, en présence d'un catalyseur, au reflux du milieu réactionnel qui se situe vers 100°C et sous une pression absolue allant de 1,5 à 3 bars, et, de préférence, allant de 1,5 à 1,8 bars ; ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on extrait, en continu, du milieu réactionnel d'estérification un mélange gazeux eau-éthanol proche de l'azéotrope, puis que l'on déshydrate ce mélange gazeux directement au moyen de tamis moléculaires puis que l'on récupère de ladite déshydratation un flux gazeux d'éthanol pouvant être recyclé au milieu réactionnel d'estérification et un flux constitué d'eau et d'éthanol qui est soumis à une distillation de laquelle on obtient de l'eau et un azéotrope eau-éthanol qui est injecté en tête de la colonne de distillation du mélange gazeux extrait du milieu réactionnel d'estérification ; puis que l'on extrait en continu du lactate d'éthyle brut qui est soumis à une purification par distillation fractionnée sous pression réduite de laquelle on obtient un lactate d'éthyle de haute pureté et des produits lourds éventuellement recyclables au milieu réactionnel d'estérification.

Selon la présente invention la déshydratation du mélange gazeux extrait du milieu réactionnel est effectuée au moyen de la technique dite PSA « pressure switch adsorption » qui consiste à réaliser l'adsorption sélective d'eau en faisant passer, à une pression identique à celle appliquée au milieu réactionnel d'estérification, le mélange eau-éthanol proche de l'azéotrope sous forme gazeux à travers un lit de tamis moléculaire - étape d'adsorption - puis à désorber l'eau préalablement adsorbée en abaissant la pression en-dessous de 300 mbar, et, de préférence, en dessous de 100 mbar - étape de désorption.

Ces deux étapes sont réalisées alternativement.

Selon la présente invention, l'éthanol anhydre récupéré dans l'étape d'adsorption est avantageusement recyclé dans le milieu réactionnel d'estérification, tandis que la phase riche en eau subit une distillation afin de récupérer l'eau pure et un azéotrope eau-éthanol qui est injecté en tête de la colonne de distillation du mélange gazeux eau-éthanol extraite du milieu réactionnel assurant ainsi le reflux dans ladite colonne, non munie de condenseur.

La réaction est avantageusement réalisée en présence d'un catalyseur acide soluble ou insoluble dans le milieu réactionnel d'estérification.

A titre d'exemple de catalyseurs solubles utilisables selon la présente invention, on citera H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 %, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, l'acide méthane sulfonique.

De préférence, on utilisera  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 %.

Le catalyseur, selon l'invention est utilisé à des teneurs molaires allant de 0,1 % à 4 % et, de préférence, à des teneurs allant de 0,2 % à 3 % par rapport à l'acide lactique 100 % mis en œuvre.

5 Selon la présente invention, on peut opérer dans un réacteur agité, ou selon une technologie dite à lit fixe. Dans ce dernier cas, on utilisera des catalyseurs solides tels que les résines échangeuses d'ions du type Amberlyst 15.

Le temps initial ou de mise en régime de l'estérification peut varier dans une large mesure. Il est généralement au plus égale à 12 heures et, de préférence,  
10 compris entre 5 et 12 heures.

Le flux des produits sortant du milieu réactionnel d'estérification comprenant majoritairement du lactate d'éthyle et de l'éthanol, ainsi que des traces d'eau et des lourds (oligomères) est soumis à une distillation fractionnée sous pression réduite selon les techniques habituelles de l'homme de l'art.

15 On obtient en tête un lactate d'éthyle de pureté au moins égale à 99 % et en pied de distillation, des lourds qui peuvent être recyclées dans le milieu réactionnel d'estérification.

Le procédé selon la présente invention peut être mis en œuvre dans un dispositif tel que représenté sur la figure 1.

20 Ce dispositif comprend :

- un réacteur (1), éventuellement muni d'une agitation, équipé de sondes de températures, d'alimentations en acide lactique (2), en éthanol (3) et en catalyseur (4) ;
- une colonne de distillation (5) sans condenseur ayant entre 5 et 15 plateaux  
25 théoriques, alimentée en phase gazeuse extraite du réacteur (1) via l'alimentation (6) ;
- un dispositif PSA (7) constitué de 2 colonnes (A et B) identiques remplies de tamis moléculaire qui fonctionnent alternativement en adsorption et en désorption, ledit dispositif PSA, alimenté en phase gazeuse de la colonne de  
30 distillation (5), via l'alimentation (8) est muni d'une sortie (9) reliée à la colonne fonctionnant en adsorption permettant l'alimentation du réacteur d'estérification en éthanol (gazeux) et d'une sortie (10) reliée à la colonne fonctionnant en désorption permettant d'alimenter une colonne de distillation (11) en mélange eau-éthanol ; ladite colonne de distillation (11) est munie d'une  
35 sortie (12) pour évacuer l'eau et d'une sortie (13) pour acheminer l'azéotrope eau-éthanol vers la tête de la colonne de distillation (5) ;

- une sortie des produits d'estérification (14) alimentant une zone de purification (15) de laquelle sort, via (16) l'éthanol avec de l'eau, via (17) le lactate d'éthyle pur et via (18) des lourds qui peuvent être recyclés au réacteur d'estérification après une purge en (19).

5 Le procédé selon la présente invention s'applique tout particulièrement à l'estérification par l'éthanol de l'acide lactique contenu dans des compositions d'acide lactique commerciales telles que définies précédemment.

De préférence, on utilisera des compositions d'acide lactique à 87 % en poids d'acide lactique.

10 Le procédé selon la présente invention permet de convertir totalement l'acide lactique desdites compositions et de dépolymériser les oligomères présents dans lesdites compositions d'acide lactique utilisées.

Le lactate d'éthyle provenant du réacteur d'estérification contient peu d'eau, ce qui permet de le purifier aisément.

15 La façon d'opérer selon la présente invention permet également d'extraire du milieu réactionnel une phase gazeuse quasiment dépourvue du lactate d'éthyle formé.

L'exemple qui suit illustre l'invention.

#### EXEMPLE

##### 20 - Préparation de lactate d'éthyle

On réalise un essai dans un dispositif tel que représenté sur la figure 1.

Le réacteur (1) a une capacité de 2l.

Le système PSA (7) est constitué par 2 colonnes identiques (A et B) remplies de tamis moléculaires siliporite NK30, 3Å.

25 La colonne de distillation est remplie avec un garnissage Sulzer Ex de diamètre égal à 20mm. Elle a 10 plateaux théoriques.

La marche de l'essai a été la suivante :

- Dans un premier temps on conduit l'estérification d'une composition d'acide lactique par de l'éthanol, en batch, dans le réacteur (1). On opère à une  
30 pression supérieure à la pression atmosphérique et à une température voisine de 100°C.

- Puis, dans un second temps, lorsque le taux de conversion de l'acide lactique a atteint environ 95 %, on poursuit la réaction d'estérification en continu conformément à la présente invention, selon des conditions opératoires  
35 décrites ci-après.

##### - Estérification en batch (mise en régime)

Dans le réacteur (1) on introduit :

- 391 g d'une composition d'acide lactique à 87 % soit 342 g d'acide lactique 100 % (3,8 moles).
- 667,4 g d'éthanol absolu soit 14,5 moles ; ce qui correspond à un rapport molaire initial éthanol/acide lactique égale à 3,81.
- 5 - 3,3 g d' $H_2SO_4$  98 % (0,033 mole), soit 0,86% molaire par rapport à l'acide lactique mis en œuvre.

On met le réacteur sous une pression de 1,5 bar puis on agite le milieu réactionnel que l'on porte au reflux ce qui correspond à une température sensiblement égale à 100°C.

- 10 Pour conduire le batch à conversion totale - supérieure à 95 % - on extrait en continu du milieu réactionnel un mélange gazeux comprenant de l'eau et de l'éthanol, au moyen de la colonne de distillation (5), à une température de pied de colonne voisine de 100° C et une pression absolue égale à 1,5 bar puis on déshydrate ce mélange en l'envoyant dans le système PSA (7) qui fonctionne sous
- 15 une pression absolue de 1,5 bar duquel sort en (9) de l'éthanol pur qui alimente en continu le milieu réactionnel d'estérification contenu dans le réacteur et en (10) lors de l'étape de désorption un mélange eau-éthanol qui est distillé dans la colonne de distillation (11) de laquelle sort en (13) un azéotrope eau-éthanol qui est dirigé vers la tête de colonne de distillation (5) permettant ainsi d'assurer le reflux en
- 20 tête de ladite colonne de distillation. L'eau sort en (12).

L'avancement de la réaction est effectué en déterminant le taux de transformation de l'acide lactique, mesuré par CPG.

- Lorsque le taux de transformation de l'acide lactique a atteint environ 95% ce qui est atteint environ au bout de 6 heures, l'estérification est poursuivie en
- 25 continu.

Le PSA fonctionne de façon identique durant toute la fabrication.

- Estérification en continu

Alors, simultanément, le milieu réactionnel d'estérification est alimenté en continu par :

- 30 - de la composition d'acide lactique 87 %,  
- de l'éthanol frais plus de l'éthanol recyclé via (9), tout en maintenant le rapport molaire éthanol frais/acide lactique voisin de 4,  
- de l'acide sulfurique 98 % et des lourds provenant de la zone de purification (15) via (18).

- 35 Simultanément, on sort par la conduite (14) un mélange comprenant le lactate d'éthyle, de l'éthanol,  $H_2SO_4$  et des traces d'eau ; ledit lactate d'éthyle brut étant purifié par distillation sous pression réduite dans la zone de purification (15).



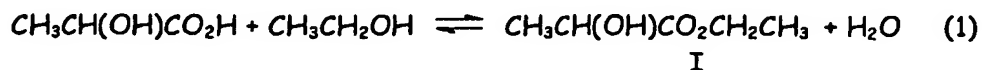
Lorsque le système est en régime stationnaire, on suit d'une part l'estérification en analysant le taux de conversion et le rendement de l'estérification (par CPG), d'autre part, on suit la distillation en analysant le binaire recueilli en tête de la colonne (5) qui fonctionne avec un taux de reflux voisin de 5 0,27. Le temps de séjour est de 6 heures.

Après le renouvellement de 4 fois le réacteur, soit 30 heures de fonctionnement (y compris le temps de réaction en batch) on a en sortie de la colonne (5) un mélange gazeux ayant la composition pondérale (moyenne) suivante :

- 3,9 % d'eau,
  - 10 - 96,1 % d'éthanol,
- et en sortie du réacteur (14), un mélange ayant la composition pondérale (moyenne) suivante :
- 2,2 % d'eau
  - 66,3 % d'éthanol
  - 15 - 27,6 % de lactate d'éthyle
  - 1,3 % de dimère du lactate d'éthyle.

## REVENDICATIONS

1. Procédé continu de préparation de lactate d'éthyle (I) par estérification  
5 d'acide lactique [-ou d'une composition d'acide lactique] au moyen de l'éthanol selon la réaction (1) :



10

qui consiste à faire réagir ledit acide lactique avec l'éthanol selon un rapport molaire initial éthanol/acide lactique au moins égal à 2,5, en présence d'un catalyseur, au reflux du milieu réactionnel qui se situe vers 100°C sous une pression absolue allant de 1,5 à 3 bars, et, de préférence, allant de 1,5 à 1,8  
15 bars : ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on extrait en continu, du milieu réactionnel d'estérification un mélange gazeux eau-éthanol proche de l'azéotrope; puis que l'on déshydrate ce mélange gazeux directement au moyen de tamis moléculaires puis que l'on récupère de ladite déshydratation un flux gazeux d'éthanol pouvant être recyclé au milieu réactionnel  
20 d'estérification et un flux constitué d'eau et d'éthanol qui est soumis à une distillation de laquelle on obtient de l'eau et un azéotrope eau-éthanol qui est injecté en tête de la colonne de distillation du mélange gazeux extrait du milieu réactionnel d'estérification ; puis que l'on extrait en continu du lactate d'éthyle brut qui est soumis à une purification de laquelle on obtient un  
25 lactate d'éthyle de haute pureté et des produits lourds.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un rapport molaire initial éthanol/acide lactique allant de 3 à 4.
- 30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, pour la déshydratation du mélange gazeux extrait du milieu réactionnel au moyen de tamis moléculaire, on utilise la technique dite PSA "pressure switch adsorption".
- 35 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on réalise alternativement l'adsorption sélective d'eau en faisant passer à une pression identique à celle appliquée au milieu réactionnel d'estérification le mélange eau-éthanol proche de l'azéotrope sous forme gazeux à travers un lit de

tamis moléculaire puis la désorption de l'eau préalablement adsorbée en abaissant la pression en-dessous de 300mbar, et, de préférence, en-dessous de 100m bar.

- s **5.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les produits lourds issus de la purification du lactate d'éthyle sont recyclés dans le milieu réactionnel d'estérification.

1/1

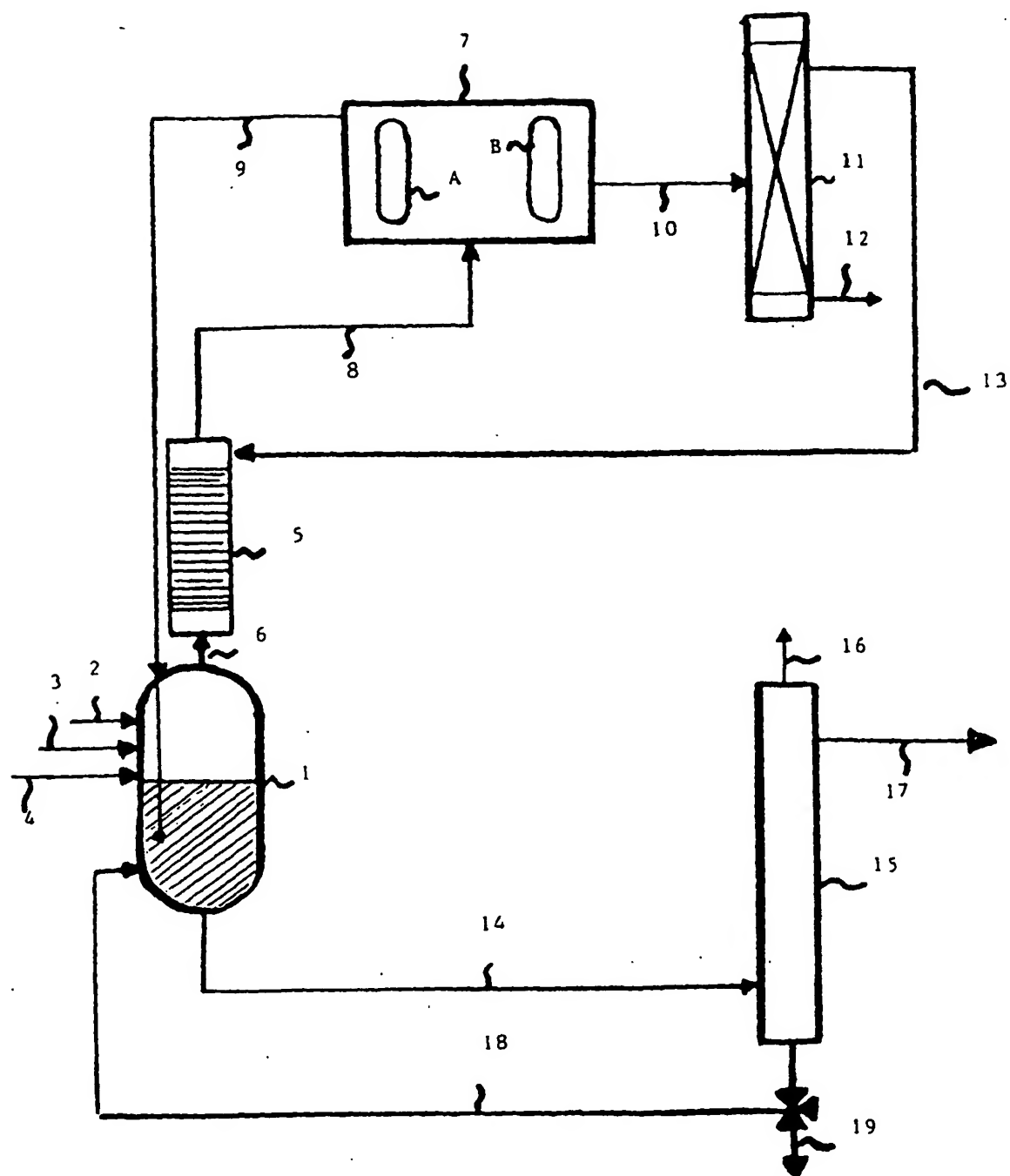


FIGURE 1